

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Juli 2003 (31.07.2003)

PCT  
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/062163 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>2</sup>: C03C 12/00,  
3/062, 3/091, 3/093, 8/22, 4/00, C08K 3/00, C09D 5/14

(72) Erfinder: und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEIER, Wolfram  
[DE/DE]; Windhäuser Weg 4a, 55270 Essenheim (DE).  
FECHNER, Jörg, Hinrich [DE/DE]; Hindenburgstrasse  
43, 55118 Mainz (DE). SCHNELL, Rupert [DE/DE];  
Goldbergstrasse 2, 67551 Worms (DE). ZIMMER, José  
[DE/DE]; Ringgasse 29, 55218 Ingelheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00559

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Januar 2003 (21.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 02 630.0 24. Januar 2002 (24.01.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
AU, GB, IE, IL, IN, JP, KP, KR, NZ, SG, US, VC, ZA):  
SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122  
Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW,  
MZ, NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VC,  
VN, ZA, ZM, ZW): CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse  
10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC,  
LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN,  
SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): CARL-ZEISS-  
STIFTUNG [DE/DE]; 89518 Heidenheim (DE).

(74) Anwalt: Weitzel & Partner; Friedenstrasse 10, 89522  
Heidenheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AF, AG, AI, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KF, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:  
ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANTIMICROBIAL, WATER-INSOLUBLE SILICATE GLASS POWDER AND MIXTURE OF GLASS POWDERS

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELLES, WASSERUNLÖSLICHES SILICATGLASPULVER UND MISCHUNG VON GLAS-  
PULVERN

(57) Abstract: The invention relates to an antimicrobial, water-insoluble silicate glass powder in which the initial glass contains  
30-70 percent by weight of SiO<sub>2</sub>, 0-1 percent by weight of Na<sub>2</sub>O, 0-1 percent by weight of K<sub>2</sub>O, 5-40 percent by weight of MgO,  
0-40 percent by weight of CaO, 0-40 percent by weight of SrO, 0-40 percent by weight of BaO, 0-25 percent by weight of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
0-20 percent by weight of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0-20 percent by weight of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The sum of the alkali oxide contents is less than 1.5 percent by  
weight of the overall composition of the initial glass. The initial glass also contains ions or atoms of elements Ag, Zn, Cu, Ce, Te, or  
I representing a total fraction of < 2.5 percent by weight as a biocidal component.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein antimikrobielles, wasserunlösliches Silicatglaspulver, wobei das Ausgangsglas  
SiO<sub>2</sub> 30-70 Gew.-% Na<sub>2</sub>O 0-1 Gew.-% K<sub>2</sub>O 0-1 Gew.-% MgO 5-40 Gew.-% CaO 0-40 Gew.-% SrO 0-40 Gew.-% BaO 0-40 Gew.-%  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-25 Gew.-% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-20 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-20 Gew.-% umfasst. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Summe  
der Alkalioxidgehalte kleiner 1,5 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung des Ausgangsglasses ist und das Ausgangsglas als bioid  
wirkende Komponente des weiteren Ionen oder Atome der Elemente Ag, Zn, Cu, Ce, Te oder I mit Gesamtanteilen < 2,5 Gew.-%  
umfassen.

WO 03/062163 A2

Antimikrobielles, wasserunlösliches Silicatglaspulver und  
Mischung von Glaspulvern

- 5 Die Erfindung betrifft antimikrobielle, wasserunlösliche Silicatglaspulver und Mischungen aus Glaspulvern. Unter antimikrobiellen Glaspulvern werden Glaspulver verstanden, die beispielsweise biozid, bakteriozid und/oder fungizid und/oder algizid wirken. Unter Glaspulvern werden in dieser Anmeldung allgemein Gläser in Pulverform oder Faserform oder in Form feiner Partikel verstanden.
- 10 Gläser mit bioaktiver und teilweise auch antimikrobieller Wirkung werden bei L.L. Hensch, J. Wilson, An Introduction to Bioceramics, World Scientific Publ., 1993, als Bioglas beschrieben. Derartiges Bioglas zeichnet sich durch Bildung von Hydroxylapatitschichten in wäßrigen Medien aus.
- 15 Bei den aus dem Stand der Technik bekannten Gläsern bzw. Glaspulvern beruht die antibakterielle Wirkung auf zugesetzten Schwermetallionen wie z.B. Cu, Zn oder Ag. Die antibakterielle Wirkung geht bei diesen Verbindungen nicht von Glas, sondern von den freigesetzten Metallionen aus.
- 20 So werden in der US 5,290,544 wasserlösliche Gläser für die Anwendungen in kosmetischen Produkten mit sehr geringen  $\text{SiO}_2$  und sehr hohen  $\text{B}_2\text{O}_3$  bzw. hohen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten beschrieben. Die Gläser weisen Silberkonzentrationen größer 0,5 Gew.-% auf. Diese Gläser besitzen eine extrem niedrige hydrolytische Beständigkeit und neigen dazu, sich in Wasser komplett aufzulösen. Die hierbei
- 25 freierwerdenden Ag- und/oder Cu-Ionen wirken antibakteriell. Auch in der JP-A-92178433 wird ein wasserlösliches Glaspulver mit  $\text{SiO}_2 < 37$  Gew.% als Polymerzusatz mit hohen Silberkonzentrationen  $> 1$  Gew.% beschrieben.
- 30 In der US 6,143,318 werden silberhaltige Phosphatgläser beschrieben, die als antimikrobielles Material für die Wundinfektionsbehandlung mit Kombinationen aus Cu, Ag und Zn verwendet werden. Hierbei handelt es sich ebenfalls um

wasserlösliche Gläser, die niedrige  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen und sehr hohe  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalte aufweisen.

Gläser mit einem hohen Phosphoranteil, die weitgehend frei von Alkalibestandteilen sind, sind in der EP 1116698 und der JP 08-175843 beschrieben.

Diese Gläser sind aufgrund ihrer niedrigen hydrolytischen Beständigkeit nur sehr beschränkt für eine Mahlung in wäßrigen Medien geeignet.

Bei den aus der WO 01/03650 bekannten Gläsern handelt es sich um bioaktive Gläser mit einem signifikanten Phosphoranteil  $> 1$  Gew.-%.

Die wesentlichen Eigenschaften von bioaktivem Glas sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der US-A 5,074,916 beschrieben. Danach unterscheidet sich bioaktives Glas von herkömmlichen Kalk-Natrium-Silicat-Gläsern dadurch, daß es lebendes Gewebe bindet.

Bioaktives Glas bezeichnet ein Glas, das eine feste Bindung mit Körpergewebe eingeht, wobei eine Hydroxyl-Apatitschicht ausgebildet wird.

Nachteilig an diesen bioaktiven Gläsern wiederum ist der hohe Phosphoranteil, der beim Erhitzen der Gläser zu Fertigungsproblemen und zu einer niedrigen hydrolytischen Beständigkeit führt.

Ein weiterer Nachteil der im Stand der Technik beschriebenen Gläser ist, daß diese Substanzen unerwünschte Nebenwirkungen aufweisen und gesundheitlich nicht unbedenklich sind. Sie können allergieauslösend, hautreizend oder in anderer Form belastend für den menschlichen Körper oder die Umwelt sein.

Insbesondere haben Pulver aus derartigen Gläsern bei Anwendung in bestimmten Kunststoffen oder Lacken umfassend Polymere den Nachteil, daß die Polymerkette aufgebrochen und damit der Polymerwerkstoff lokal zerstört wird. Hierdurch werden die mechanischen und optischen Eigenschaften des Polymerwerkstoffes nachhaltig beeinträchtigt.

Aufgabe der Erfindung ist es, Glaspulver anzugeben, die die Nachteile des Standes der Technik vermeiden, insbesondere ohne großen Aufwand darstellbar sind.

Diese Aufgabe wird durch ein Glaspulver gemäß Anspruch 1 gelöst.

Das erfindungsgemäße Glas kann in großtechnischen Maßstab mit Standardverfahren hergestellt werden.

Die Ausgangsgläser können aufgrund ihrer hydrolytischen Beständigkeit in unterschiedlichen Mahlmedien, zum Beispiel Wasser, gemahlen werden.

Mit dem antimikrobiellen Glaspulver kann eine Konservierung von Produkten selbst erzielt oder eine antimikrobielle Wirkung nach außen erreicht werden.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Glases ist, daß das Glas aufgrund des Schmelz- und Heißformgebungsverhaltens geeignet ist, um in entsprechenden großtechnischen Anlagen hergestellt werden zu können.

Ein weiterer Vorteil ist, daß derartige Silicatglaspulver als Zuschlagstoffe in Kunststoffe oder Lacke umfassend Polymere eingebracht werden können, ohne daß die Polymerketten aufgebrochen werden. Insbesondere werden auch die Polymerketten, zum Beispiel in Polycarbonaten, leicht angegriffen, so daß die mechanischen und optischen Eigenschaften von Polycarbonaten durch die

erfindungsgemäßen Silicatglaspulver als Zuschlagstoffe nicht nachteilig beeinflusst werden.

Da die Prozeßtemperaturen bzw. die Viskosität des Glases niedrig ist, können kostengünstige Werkstoffe bei Schmelze und Heißformgebung eingesetzt werden.

Neben der Herstellung über ein Schmelzverfahren sind auch alternative Herstellungsverfahren über die Sol-Gel- oder Reaktionssinter-Route denkbar.

Die antimikrobielle Wirkung des erfindungsgemäßen Glaspulvers ist extrem stark. Je geringer die mittlere Partikelgröße des Glaspulvers, desto höher die antimikrobielle Wirkung wegen der Erhöhung der reaktiven Oberfläche des Glases. Die antimikrobiellen Eigenschaften werden auch bei Gläsern gefunden, die als Halbzeug eine relativ hohe hydrolytische Beständigkeit besitzen.

Bei den erfindungsgemäßen Gläsern werden durch Reaktionen an der Oberfläche des Glases Erdalkalien des Glases durch  $H^+$ -Ionen des wäßrigen Mediums ausgetauscht. Die antimikrobielle Wirkung des Ionenaustausches beruht unter anderem auf einer Erhöhung des pH-Wertes und dem osmotischen Effekt auf Mikroorganismen.

Ionenaustauschbare Gläser gemäß der Erfindung wirken in wäßrigen Medien antimikrobiell durch pH-Wert-Erhöhung durch Ionenaustausch zwischen einem Metallion, wie beispielsweise einem Erdalkalimetallion und den  $H^+$ -Ionen der wäßrigen Lösung sowie durch ionenbedingte Beeinträchtigung des Zellwachstums (osmotischer Druck, Störung von Stoffwechselvorgängen der Zellen). Gemahlene Glaspulver mit Teilchen geringer Partikelgröße und großer Oberfläche zeigen eine drastische Reaktivitätserhöhung, woraus, durch den schon beschriebenen Ionenaustausch, eine starke antimikrobielle Wirkung resultiert. Die antimikrobielle Wirkung wird bei den erfindungsgemäßen Glaspulvern durch den Ionenaustausch

erzielt und nicht durch die antimikrobielle Wirkung der Schwermetallionen. Diese können aber als Zusatz die antimikrobielle Wirkung verstärken.

Durch einen Mahlprozeß können Partikelgrößen  $< 100 \mu\text{m}$  erhalten werden. Als zweckmäßig haben sich Partikelgrößen  $< 50 \mu\text{m}$  bzw.  $20 \mu\text{m}$  erwiesen. Besonders geeignet sind Partikelgrößen  $< 10 \mu\text{m}$  sowie kleiner  $5 \mu\text{m}$ . Als ganz besonders geeignet haben sich Partikelgrößen  $< 1 \mu\text{m}$  herausgestellt.

Der Mahlprozeß kann sowohl trocken als auch mit wäßrigen und nichtwäßrigen Mahlmedien durchgeführt werden.

Je nach Partikelgröße, Konzentration und der Zusammensetzung des Pulvers werden pH-Werte von bis zu 13 erreicht.

Das Glas enthält  $\text{SiO}_2$  als Netzbildner, bevorzugt zwischen 35 bis 80 Gew.-%. Bei niedrigen Konzentrationen nimmt die hydrolytische Beständigkeit stark ab, so daß das Mahlen in wäßrigen Medien nicht mehr ohne signifikante Auflösung des Glases gewährleistet ist.

Erdalkalioxide können insbesondere hinzugesetzt werden, um den Ionenaustausch zu erhöhen und so die antimikrobielle Wirkung zu verstärken. Die Menge an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kann zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Kristallisationsstabilität sowie der Steuerung der antimikrobiellen Wirkung bis zu maximal 25 Gew.-% hinzugegeben werden.

$\text{B}_2\text{O}_3$  wirkt als Netzbildner und kann auch der Steuerung der antimikrobiellen Wirkung dienen.

$\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  können als antimikrobiell wirkende Zusätze, die synergistisch die intrinsische antimikrobielle Wirkung des Grundglases verstärken, zugegeben werden.

Durch eine Kombination der pH-Wirkung und der Ag, Cu oder Zn-Abgabe kann eine erheblichen Steigerung der antimikrobiellen Wirkung erzielt werden, die über die Summe der Einzelwirkungen deutlich hinausgeht. Die in das Produkt freigesetzte Konzentration von Ag, Cu, Zn-Ionen kann hierbei deutlich unter 1 ppm liegen.

Die Einbringung des Ag, Cu, Zn kann hierbei entweder bereits bei der Schmelze durch entsprechende Salze erfolgen oder aber durch Ionenaustausch des Glases nach der Schmelze.

Antimikrobielle Glaspulver sind aufgrund ihrer bioziden, bakterioziden, und fungiziden Wirkung als Zuschlagstoff oder Füllstoff für die unterschiedlichsten Zwecke geeignet. Bei der Anwendung treten jedoch Probleme auf, insbesondere was die Wirkungsintensität über der Zeit betrifft.

Erfindungsgemäß wird dieser Aspekt der Erfindung dadurch gelöst, daß Mischungen von Glaspulvern, die Glaspulver mit unterschiedlichen zeitlichen Abgabeverhalten der Wirkkomponente umfassen, zur Verfügung gestellt werden.

Derartige Mischungen können beispielsweise binäre, tertiäre oder quarternäre Mischungen unterschiedlicher Fraktionen von Glaspulvern sein. Besonders bevorzugt ist es, wenn es sich bei der Mischung um eine binäre Mischung aus zwei Fraktionen von Glaspulvern mit unterschiedlichem zeitlichem Abgabeverhalten handelt.

Um derartige Mischungen auch in Kunststoffprodukten oder Produkten, die Polymerwerkstoffe enthalten, einsetzen zu können, werden bevorzugt Glaspulver eingesetzt, die völlig alkalifrei oder alkaliarm sind und als „praktisch alkalifrei“ bezeichnet werden. Bevorzugt ist der Gesamt-Gehalt beispielsweise von Natrium- und/oder Kaliumoxid kleiner 1,5 Gew.% .

Die Idee der Mischung von Glaspulvern mit unterschiedlicher Freisetzungsrates zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen bioziden Wirkung ist aber nicht auf alkalifreie Gläser beschränkt. So kann in anderen Anwendungsgebieten eine Alkalifreiheit der Gläser nicht erforderlich sein.

Das eine Glaspulver bei einer binären Mischung umfaßt eine erste Fraktion einer Komponenten mit niedrigen Freisetzungsrates und demgemäß einer kontinuierlichen antimikrobiellen Wirksamkeit, und das andere Glaspulver der zweiten Fraktion Komponenten mit einer raschen Freisetzungsrates, und demgemäß mit einer antimikrobiellen Kurzzeitwirkung.

Für eine biozide Sofortwirkung haben sich Glaspulver von Erdalkaliboratgläsern, Erdalkaliphosphatgläsern oder Zinkphosphatgläsern als besonders bevorzugt erwiesen.

Die antimikrobielle bzw. bioziden Eigenschaft in den Glaspulvern werden durch Ionen oder Atome der Elemente Ag, Zn Cu, Ce, Te oder I mit Gesamtanteilen < 2,5 Gew.-% erreicht. Die biozide Wirkung tritt bspw. gegenüber Bazillen, Pilzen, Algen und anderen Kleinlebewesen ein.

Bevorzugt werden eine oder mehrere biozid wirkende Komponenten ausgewählt aus nachfolgenden Komponenten:  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$  und I dem Grundglas des Glaspulvers zugegeben werden.

Glaspulver mit langsamer Freisetzung, und somit mit Langzeitwirkung, sind vor allem Glaspulver von Silicatgläsern. Auch diese können die zuvor genannten Komponenten, die die antimikrobielle Wirkung verstärken, umfassen. Bevorzugt sind in beiden Fällen die Glaspulver frei oder fast frei von Alkalikomponenten.

Wird ein Silicatglaspulver für langsame Freisetzung verwendet, so wird bevorzugt ein Silicatglas als Ausgangsglas mit den folgenden Komponenten verwendet:



	SiO <sub>2</sub>	30 – 70 Gew.-%
	Na <sub>2</sub> O	0 – 1 Gew.-%
	K <sub>2</sub> O	0 – 1 Gew.-%
5	MgO	5 – 40 Gew.-%
	CaO	0 – 40 Gew.-%
	SrO	0 – 40 Gew.-%
	BaO	0 – 40 Gew.-%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 25 Gew.-%
10	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 – 20 Gew.-%
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 20 Gew.-%

Die antimikrobielle bzw. bioziden Eigenschaft in den Glaspulvern werden durch Ionen oder Atome der Elemente Ag, Zn Cu, Ce, Te oder I mit Gesamtanteilen < 2,5 Gew.-% erreicht. Die biozide Wirkung tritt bspw. gegenüber Bazillen, Pilzen, Algen und anderen Kleinlebewesen ein.

Als biozid wirkende Komponenten können dem Grundglas des Glaspulvers zugegeben werden: Ag<sub>2</sub>O, CuO, Cu<sub>2</sub>O, TeO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub> und I.

Bei den beiden Fraktionen von Glaspulvern kann es zweckmäßig sein, die Fraktion mit der höheren Freisetzungsrates der bioziden Komponenten besonders bei erhöhter Feuchtigkeit wirksam werden zu lassen.

Die Partikelgröße der verschiedenen Glaspulver kann unterschiedlich sein. So ist die mittlere Partikelgröße eines Glaspulvers mit Korngrößenverteilung kleiner 100 µm, bevorzugt kleiner 30 µm, besonders bevorzugt kleiner 5 µm, ganz bevorzugt kleiner 1 µm.

Es kann zweckmäßig sein, eine Glaspulvermischung aus zwei Fraktionen zu verwenden, wobei sich die mittlere Partikelgröße aufgrund der unterschiedlichen

Korngrößenverteilungen der beiden Fraktionen deutlich unterscheiden, insbesondere dergestalt, daß die Fraktion mit der geringeren Freisetzungsrates, d.h. der ersten Freisetzungsrates, der bioziden Komponenten aus Partikeln besteht, die um den Faktor 2 bis 5 kleiner sind als die Partikel des Glaspulvers mit der größeren Freisetzungsrates, d.h. der zweiten Freisetzungsrates, der bioziden Komponenten.

In einer fortgebildeten Ausführungsform kann vorgesehen werden, daß sich die Korngrößenverteilungen der beiden Fraktionen deutlich unterscheiden, insbesondere dergestalt, daß die Fraktion mit der geringeren Freisetzungsrates der bioziden Komponenten aus Partikeln besteht, die um den Faktor 5 bis 20 kleiner sind als die Partikel des Glaspulvers mit der größeren Freisetzungsrates der bioziden Komponenten.

Ferner kann eine Partikelbemessung derart vorgenommen werden, daß die Fraktion mit der geringeren Freisetzungsrates der bioziden Komponenten aus Partikeln besteht, die um den Faktor 2 bis 5 größer sind als die Partikel des Glases mit der größeren Freisetzungsrates der bioziden Komponenten.

Auch ist es denkbar, daß sich die Korngrößenverteilungen der beiden Fraktionen deutlich unterscheiden, insbesondere dergestalt, daß die Fraktion mit der geringeren Freisetzungsrates der bioziden Komponenten aus Partikeln besteht, die um den Faktor 5 bis 20 größer sind als die Partikel des Glases mit der größeren Freisetzungsrates der bioziden Komponenten.

Die antimikrobiellen Glaspulver, insbesondere die Mischungen mit biozider Wirkung gemäß der Erfindung kommen für folgende Anwendungszwecke, insbesondere als Zuschlagstoffe, in Betracht:

für Kunststoffe in Außenanwendungen, wie zum Beispiel Carportdächer;  
für Brand- und Einlegesohlen in Schuhen zur Geruchsvermeidung bzw.  
gegen Fußpilz;  
für Hygieneanwendungen;  
5 für Medizinanwendungen wie Katheter, Kanülen;  
für Farben und Kunststoffe für Unterwasseranwendungen;  
für Industrieanwendungen, zum Beispiel Kühlkreisläufe mit Kunststoffrohren  
zum Unterdrücken der hier oft störenden Algenbildung;  
für Kunststoffe auf Polyesterbasis  
10 für Umfassungen, beispielsweise Kunststoffrahmen von Kühlschrän-  
Einlegeböden  
Sensoren für Haushaltsgeräte  
Schaltereinrichtungen, beispielsweise Schaltknöpfe für Haushaltsgeräte  
Umfassungen, z.B. Dichtungen von Glasoberflächen von  
15 Getränkeautomaten  
für Desinfektionsgeräte in der Küche  
für Umfassungen, z.B. Dichtungen von Backofen-Frontscheiben  
für Mikrowellengeräte  
für Dunstabzugshauben  
20 für Umfassungen, z.B. Kunststoffrahmen von Glaskeramik-Kochflächen  
für Umfassungen von Glasoberflächen in Saunen, Solarien, Duschen  
für Fitnessgeräte  
für Geräte der Medizintechnik wie Personenwaagen etc.  
für Oberflächen von Anzeigegeräten wie Displays, Touchscreens etc.  
25 für Umfassungen von Möbelglas  
für Kunststoffteile von Spielautomaten  
für Umfassungen, insbesondere Dichtungen von Bauglas, insbesondere  
Innentüren

Bei der Anwendung für Kunststoffe haben sich besonders günstige Wirkungen gezeigt. So bleiben beispielsweise die mechanischen und optischen Eigenschaften von Polycarbonat weitgehend unbeeinträchtigt. Die Esterbindung der Polymerkette bleibt dabei unversehrt und wird nicht aufgebrochen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich insbesondere als Zuschlagstoffe zur Herstellung antimikrobieller Oberflächen, wie bspw. Umfassungen von Glas- oder Glaskeramikteilen. Bei den Umfassungen kann es sich bspw. um Dichtungen oder Kunststoff-Rahmenteile handeln. Insbesondere findet das Glas Verwendung als Zumischung zu Kunststoffen, die zum Herstellen von Kunststoffrahmen für Kühlschränkeinlegeböden verwendet werden. Auch kann das Glas als Zumischung zu Kunststoffen, die für Kunststoffschalter, beispielsweise an Herden, verwendet werden, eingesetzt werden.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben werden:

### **Ausführungsbeispiele**

Aus den Rohstoffen wurde das Glas in einem Platintiegel bei 1600°C erschmolzen und zu Halbzeug oder Ribbons, d.h. Glasbändern, verarbeitet. Die Ribbons wurden in einer Trommelmühle auf Korngrößen von bis zu 4 µm gemahlen. Korngrößen unter 4 µm wurden mit Attritmahlungen in wässrigem oder nicht wässrigem Medium erreicht. Die Zusammensetzung von erfindungsgemäßen Ausgangsgläsern aus denen durch Mahlung Glaspulver hergestellt werden sind in nachfolgender Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

Zusammensetzungen von erfindungsgemäßen Ausgangsgläsern:

	Ausführungs- beispiel 1	Ausführungs- beispiel 2
SiO <sub>2</sub>	56,0	59,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,8	16,50
CaO	8,4	13,50
MgO	5,6	0,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8	0,3
SrO		
BaO	8,4	7,85
ZrO <sub>2</sub>		1,0
Ag <sub>2</sub> O	1,0	1,0

5

Die angegebenen Zusammensetzungen sind als beispielhaft zu verstehen für Gläser mit einem Alkalioxidgehalt kleiner 1,5 Gew-% und keineswegs auf die angegebenen speziellen Ausführungsbeispiele beschränkt.

10

## Patentansprüche

1. Antimikrobielles, wasserunlösliches Silicatglaspulver, wobei das Ausgangsglas

SiO<sub>2</sub> 30 – 70 Gew.-%

Na<sub>2</sub>O 0 – 1 Gew.-%

K<sub>2</sub>O 0 – 1 Gew.-%

MgO 5 – 40 Gew.-%

CaO 0 – 40 Gew.-%

SrO 0 – 40 Gew.-%

BaO 0 – 40 Gew.-%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 – 25 Gew.-%

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0 – 20 Gew.-%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 – 20 Gew.-%

umfaßt,

dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Alkalioxidgehalte kleiner 1,5 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung des Ausgangsglases ist und das Ausgangsglas als biozid wirkende Komponente des weiteren Ionen oder Atome der Elemente Ag, Zn Cu, Ce, Te oder I mit Gesamtanteilen < 2,5 Gew.-% umfassen.

2. Antimikrobielles, wasserunlösliches Silicatglas,

dadurch gekennzeichnet, dass

die biozid wirkenden Komponenten eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten umfassen:

Ag<sub>2</sub>O, CuO, Cu<sub>2</sub>O, TeO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, I,

wobei die Summe dieser Komponenten größer als 0,1 Gew.-%, aber kleiner als 2,5 Gew.-% ist.

3. Antimikrobielles, wasserunlösliches Silicatglaspulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel  $\leq 100 \mu\text{m}$  ist.
- 5 4. Antimikrobielles, wasserunlösliches Silicatglaspulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel  $\leq 20 \mu\text{m}$ , insbesondere  $\leq 10 \mu\text{m}$  ist.
- 10 5. Antimikrobielles, wasserunlösliches Silicatglaspulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel  $< 5 \mu\text{m}$  ist.
- 15 6. Antimikrobielles, wasserunlösliches Silicatglaspulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel  $< 1 \mu\text{m}$  ist.
- 20 7. Mischung aus wenigstens einer ersten und einer zweiten Fraktion eines Glaspulvers, wobei die erste und die zweite Fraktion Glaspulver umfassen, die eine oder mehrere biozid wirkende Komponenten umfassen, dadurch gekennzeichnet, daß die eine oder mehreren bioziden Komponenten der ersten Fraktion des Glaspulvers eine erste Freisetzungsrate aufweist und die eine oder mehreren bioziden Komponenten der zweiten Fraktion des Glaspulvers eine zweite Freisetzungsrate aufweist und die erste Freisetzungsrate wesentlich geringer als die zweite Freisetzungsrate ist, so daß sowohl eine kontinuierliche biozide Langzeitwirkung als auch eine biozide Kurzzeitwirkung durch die Mischung zur Verfügung gestellt wird.

8. Mischung aus wenigstens einer ersten und einer zweiten Fraktion eines Glaspulvers, wobei die erste und die zweite Fraktion Glaspulver umfassen, die einen Alkalioxidgehalt kleiner 1,5 Gew-% in der Gesamtzusammensetzung des Ausgangsglases aufweisen, und eine oder mehrere biozid wirkende Komponenten umfassen, dadurch gekennzeichnet, daß
- die eine oder mehreren bioziden Komponenten der ersten Fraktion des Glaspulvers eine erste Freisetzungsrate aufweist und
- die eine oder mehreren bioziden Komponenten der zweiten Fraktion des Glaspulvers eine zweite Freisetzungsrate aufweist
- und die erste Freisetzungsrate wesentlich geringer als die zweite Freisetzungsrate ist, so daß sowohl eine kontinuierliche biozide Langzeitwirkung als auch eine biozide Kurzzeitwirkung durch die Mischung zur Verfügung gestellt wird.

9. Mischung gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß

- 9.1 die erste Fraktion ein Silicatglaspulver, das als biozid wirkende Komponente Ionen oder Atome der Elemente Ag, Zn, Cu, Ce, Te oder I umfasst, insbesondere eine oder mehrerer der nachfolgenden Komponenten:  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$  und I, wobei die Summe dieser Komponenten größer als 0,1 Gew.-%, aber kleiner als 2,5 Gew.-% ist
- und

- 9.2 die zweite Fraktion ein Erdalkaliboratglas, ein Erdalkaliphosphatglas oder ein Zinkphosphatglas ist, das als biozid wirkende Komponente Ionen oder Atome der Elemente Ag, Zn, Cu, Ce, Te, oder I umfasst, insbesondere eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten:  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$  und I, wobei die Summe dieser Komponenten größer als 0,1 Gew.-%, aber kleiner als 2,5 Gew.-% ist.



10. Mischung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel wenigstens eines Pulvers kleiner 100 µm, bevorzugt kleiner 20 µm, besonders bevorzugt kleiner 5 µm, insbesondere kleiner 1 µm ist.
- 5 11. Mischung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und die zweite Fraktion unterschiedliche Partikelgrößen aufweisen.
- 10 12. Mischung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Fraktion mit der ersten Freisetzungsrates der bioziden Komponenten Partikel umfaßt, deren Partikelgröße bis 5 kleiner ist als die Partikelgröße der zweiten Fraktion mit der zweiten Freisetzungsrates der bioziden Komponenten.
- 15 13. Mischungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Fraktion mit der ersten Freisetzungsrates der bioziden Komponenten Partikel umfaßt, deren Partikelgröße um den Faktor 5 bis 20 kleiner ist als die Partikelgröße der zweiten Fraktion mit der zweiten Freisetzungsrates der bioziden Komponenten.
- 20 14. Mischungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Fraktion mit der ersten Freisetzungsrates der bioziden Komponenten Partikel umfaßt, deren Partikelgröße um den Faktor 2 bis 5 größer ist als die Partikelgröße der zweiten Fraktion mit der zweiten Freisetzungsrates der bioziden Komponenten.
- 25 15. Mischungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Fraktion mit der ersten Freisetzungsrates der bioziden Komponenten Partikel umfaßt, deren Partikelgröße um den Faktor 5 bis 20
- 30

größer ist als die Partikelgröße der zweiten Fraktion mit der zweiten Freisetzungsrates der bioziden Komponenten.

- 5 16. Verwendung eines antimikrobiellen Glaspulvers oder Mischungen von Glaspulvern nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als funktioneller Zusatzstoff oder Füllstoff für thermoplastische, duroplastische und elastomere Kunststoffe, insbesondere für Kunststoffe auf Polycarbonatbasis oder Polyesterbasis.
- 10 17. Verwendung eines antimikrobiellen Glaspulvers oder Mischungen von Glaspulvern in polymerhaltigen Farben und Lacken.
- 15 18. Kunststoffhalbzeug oder Kunststoffprodukt mit biozider Eigenschaft, hergestellt aus oder unter Verwendung von thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen, denen ein antimikrobielles Glaspulver oder Mischungen von Glaspulvern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 zugesetzt ist.
- 20 19. Kunststoffhalbzeug oder Kunststoffprodukt nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz von antimikrobiellem Glas ausschließlich oder hauptsächlich in den oberflächennahen Partien des Kunststoffhalbzeugs oder des Kunststoffprodukts erfolgte.
- 25